

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001220429
PUBLICATION DATE : 14-08-01

APPLICATION DATE : 14-11-00
APPLICATION NUMBER : 2000346570

APPLICANT : OMRON CORP;

INVENTOR : WATANABE YUJI;

INT.CL. : C08G 59/56 H01L 23/29 H01L 23/31

TITLE : ONE PACK TYPE EPOXY RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition capable of flowing into an extremely narrow gap of such as less than few μm and completely hardening, which is impossible in conventional technology.

SOLUTION: This one pack type epoxy resin composition comprises a liquid aromatic polyfunctional epoxy resin or/and a liquid hydrogenated aromatic polyfunctional epoxy resin (component A), a solid epoxy resin hardener (component B), a solid amine adduct to an epoxy resin or/and a modified solid aliphatic polyamine (component C) and a solid aromatic urea compound or/and a solid cycloaliphatic urea compound (component D).

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-220429

(P2001-220429A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト [*] (参考)
C 0 8 G 59/56		C 0 8 G 59/56	4 J 0 3 6
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R 4 M 1 0 9
23/31			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-346570 (P2000-346570)	(71) 出願人	000002945 オムロン株式会社 京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂町 801番地
(22) 出願日	平成12年11月14日 (2000. 11. 14)	(72) 発明者	福原 智博 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不 動堂町801番地 オムロン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-339480	(72) 発明者	土居 仁 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不 動堂町801番地 オムロン株式会社内
(32) 優先日	平成11年11月30日 (1999. 11. 30)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 葆 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一液性エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来の技術では不可能であった数 μ m以下の
ような非常に狭い間隔の隙間でも流入し完全硬化する一
液性エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 液状芳香族系多官能エポキシ樹脂または
／および液状水添芳香族系多官能エポキシ樹脂 (成分
A)、固体エポキシ樹脂硬化剤 (成分B)、固体エポキ
シ樹脂アミンアダクトまたは／および固体脂肪族ポリア
ミン変性体 (成分C)、および固体芳香族系尿素化合物
または／および固体脂環族系尿素化合物 (成分D) から
なる一液性エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液状芳香族系多官能エポキシ樹脂または／および液状水添芳香族系多官能エポキシ樹脂（成分A）、固体エポキシ樹脂硬化剤（成分B）、固体エポキシ化合物アミンアダクトまたは／および固体脂肪族ポリアミン変性体（成分C）および固体芳香族系尿素化合物または／および固体脂環族系尿素化合物（成分D）からなる一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 長鎖脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステル、長鎖脂肪族グリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、および主鎖がポリサルファイド骨格で両末端にエポキシ基を有するポリサルファイド変性エポキシ樹脂からなるグループから選択される1種類以上の化合物（成分E）をさらに含有する請求項1記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 成分Eが、数平均分子量400～800である長鎖脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステルまたは／および数平均分子量1500～5000であるポリサルファイド変性エポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項2記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 固体エポキシ樹脂硬化剤（成分B）がジシアンジアミド、脂肪族系ジカルボン酸ジヒドラジド、芳香族系ジカルボン酸ジヒドラジドおよび複素環族系ジカルボン酸ジヒドラジドからなる群より選ばれる1種類以上の硬化剤であることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 固体芳香族系尿素化合物（成分D）が1個以上のN'，N'-ジアルキルウレイド基またはN'-シクロアルキルウレイド基を有し、置換基を有していてもよい芳香族化合物および固体脂環族系尿素化合物がN'，N'-ジアルキルウレイド基またはN'-シクロアルキルウレイド基を有する脂環族化合物からなる群より選ばれる1種類以上の化合物であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 さらに、反応性希釈剤としてモノエポキシ化合物を成分Aに対して10重量%以下含有する、請求項1～5いずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 充填剤、着色剤、難燃剤、光安定剤、補強剤、増粘剤、粘度調整剤、揺変性付与剤またはそれらの混合物を含む、請求項1～6いずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1～7いずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物が硬化構成されていることを特徴とする、可動部を有する電気、電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一液性エポキシ樹脂組成物に関し、詳しくは、数 μm 以下のような極めて狭

い間隔の隙間においても流入し完全硬化する一液性エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂組成物を形態的に分類すると一液性と二液性に大別される。一液性エポキシ樹脂組成物は基本成分からいえば、エポキシ樹脂、硬化剤および硬化促進剤があらかじめ混合されており、そのまま用途に応じて使用することができるが、二液性エポキシ樹脂組成物はエポキシ樹脂と硬化剤／硬化促進剤の混合物あるいはエポキシ樹脂／硬化促進剤の混合物と硬化剤の二成分に分離されており使用直前に両者を混合して使用される。

【0003】本発明は上記分類の一液性エポキシ樹脂組成物に関するものである。エポキシ樹脂を一液性とするにはいくつかの方法がある。融点が高く、室温付近では液状のエポキシ樹脂組成物と相溶性のない硬化剤を微粒子として分散させる方法が一般的である。この場合、分散させた硬化剤は加熱により溶解または分解させ本来の硬化剤としての反応を開始させることができる。それ故、一液性エポキシ樹脂組成物は硬化反応に加熱を要する。

【0004】このような硬化剤としては、まずルイス酸塩やブレンステッド酸塩があり、加熱により活性化してカチオン機構によりエポキシ樹脂を自己重合硬化させる。三弗化硼素・ピペラジン塩、芳香族スルホニウム塩などが代表例であるが、塩残基が残存するため硬化物の電気特性、耐水性などが不良である。

【0005】別の硬化剤としては第三級アミン塩やイミダゾール塩があり、加熱により溶解または分解して活性化しアニオン機構によりエポキシ樹脂を自己重合硬化させる。ベンジルジメチルアミン塩、2-メチルイミダゾール塩などが代表例であるが、硬化物は一般に架橋密度が大きくなり硬いが脆くなる傾向がある。

【0006】さらに、ジ、トリおよびテトラカルボン酸無水物、ジシアンジアミドやジカルボン酸ジヒドラジドがあり、加熱により溶解してエポキシ基との架橋反応機構により架橋重合硬化する。ヘキサヒドロ無水フタル酸、ジシアンジアミド、オクタデカメチレン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジドなどが代表例である。その硬化物の機械物性と電気特性が良好であり、更に一液性エポキシ樹脂組成物での可使用時間との関係から最も一般的に使用されている硬化剤である。このような架橋反応型硬化剤の中でも一液性エポキシ樹脂組成物に最も多く使用されているのは保存安定性に優れたジシアンジアミドとジカルボン酸ジヒドラジドである。カルボン酸無水物は固形のエポキシ樹脂と組み合わせて粉体塗料用固状エポキシ樹脂組成物としてあるいは液状のエポキシ樹脂と組合せてアブリゲ用、注型用エポキシ樹脂組成物として一般に使用されている。

【0007】実用的には上記した一液性エポキシ樹脂組

成物の硬化温度の低下や硬化時間の短縮のために第三級アミンやイミダゾールに代表されるような硬化促進剤を添加するのが一般的である。更に、用途に応じた各種の添加剤や配合剤も併用されている。

【0008】ジシアンジアミドで代表される架橋反応型硬化剤を配合した一液性エポキシ樹脂組成物は従来から電気、電子部品、音響部品、カメラ部品、精密機構部品、自動車部品、構造物、複合材料などに代表される用途で接着剤、封止剤、注型剤、被覆剤、結合剤などとして使用されてきた。中でもその電気特性や耐熱性の良好なことから電気、電子部品の生産にとっては必須の材料であり、接着剤、封止剤、注型剤などとして使用されている。

【0009】ところが近年になって、電気、電子部品の小型化、軽量化や高密度化に対する市場からの要請が強まり、各種部品の接着部分や封止部分における隙間間隔が非常に狭くなってきた。従来では数10 μ mの間隔があった部品が最近では数 μ m以下となった部品もある。この数 μ m以下の隙間部分では毛細管現象により液状エポキシ樹脂と硬化剤の分離が発生し、硬化しない液状エポキシ樹脂が可動部や接点部など付着してはならない場所に移動して特性不良を引き起こすという重大な問題が発生しており、その解決が強く望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記業界の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とすることは数 μ m以下のような非常に狭い隙間の隙間にでも流入が可能であり、しかもその隙間で完全硬化が可能な保存安定性の良好な一液性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【問題を解決するための手段】本発明は液状芳香族系多官能エポキシ樹脂または／および液状水添芳香族系多官能エポキシ樹脂（成分A）、固体エポキシ樹脂硬化剤（成分B）、固体エポキシ化合物アミンアダクトまたは／および固体脂肪族ポリアミン変性体（成分C）および固体芳香族系尿素化合物または／および固体脂環族系尿素化合物（成分D）からなる一液性エポキシ樹脂組成物に関する。ここでいう液状とは室温付近において液体状態であることであり、一方、固体とは室温付近において固体状態であることを意味する。

【0012】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物を構成する液状芳香族系および水添芳香族系多官能エポキシ樹脂（成分A）はベンゼン環、ナフタレン環、水添ベンゼン環のような芳香族環または水添芳香族環と2個以上の末端エポキシ基を有し、室温付近で液状のエポキシ樹脂を意味している。芳香族環と水添芳香族環にはアルキル、ハロゲンなどの置換基が結合していてもよい。末端エポキシ基と芳香族環または水添芳香族環とはオキシアルキレン、ポリ（オキシアルキレン）、カルボオキシア

ルキレン、カルボポリ（オキシアルキレン）、アミノアルキレンなどにより結合されている。また、芳香族環や水添芳香族環は直接またはアルキレン、オキシアルキレン、ポリ（オキシアルキレン）などで結合されている。具体的にはビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-1、2-プロピレンオキサイド2モル付加物ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロイソフタル酸ジグリシジルエステル、N、N-ジグリシジリアニリン、N、N-ジグリシジルトリイジン、N、N-ジグリシジリアニリン-3-グリシジルエーテル、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、1,3-ビス（N、N-ジグリシジリアミノメチレン）シクロヘキサン、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテルなどが例示できる。本発明ではこれらのエポキシ樹脂群の中から1種類以上を選び使用される。硬化物の耐熱性からいえば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテルと水添ビスフェノールFジグリシジルエーテルなどを使用するのが好ましい。

【0013】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物を構成する固体エポキシ樹脂硬化剤（成分B）は室温付近で固体状態である架橋型エポキシ樹脂硬化剤を意味している。ジ、トリおよびテトラカルボン酸無水物、ジカルボン酸ジヒドラジド、ジシアンジアミドなどである。具体的には、ジ、トリおよびテトラカルボン酸無水物としては無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、テトラプロモ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘット酸などの芳香族や脂環族系のポリカルボン酸無水物が例示できる。ジカルボン酸ジヒドラジドとしては脂肪族、芳香族、脂環族または複素環族の各種ジカルボン酸ジヒドラジドが使用でき、好ましくは脂肪族または複素環族のジカルボン酸ジヒドラジド、例えばアジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカメチレン-1,12-ジカルボン酸ジヒドラジド、オクタデカメチレン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジド、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジド、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-n-プロピルヒダントイン、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントインなどが例示できる。ジシアンジアミドは単独化合物である。本発明ではこれらの硬化剤群の中から1種類を選んで使用される。本発明の一

液性エポキシ樹脂組成物の硬化性や硬化物の物性からいえば、上記した硬化剤の中の脂肪族および複素環族ジカルボン酸ジヒドラジドおよびジシアンジアミドを使用するのが好ましく、特に好ましいのはジシアンジアミド、長鎖脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジドおよび1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントインである。

【0014】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物を構成する固体エポキシ化合物アミンアダクト(成分C)とは、室温付近で液状の一般エポキシ樹脂には不溶性の固体であるが、加熱することにより可溶化し本来の機能を発揮する化合物である。基本的には、エポキシ化合物とアミン化合物の反応生成物(一般に、エポキシ化合物アミンアダクトと呼称されている)である。詳しくは、単官能および多官能エポキシ化合物のエポキシ基と付加反応し得る活性水素を1分子内に1個以上有し、かつ1級、2級、3級アミノ基の中から選ばれた置換基を少なくとも1分子内に1個以上有するアミン化合物との反応生成物(即ち、エポキシ化合物アミンアダクト)である。このようなエポキシ化合物とアミン化合物には、脂肪族系、脂環族系、芳香族系および複素環系のエポキシ化合物やアミン化合物が含まれる。したがって、固体エポキシ化合物アミンアダクトの化学構造は一定していないが、特開昭56-155222号公報、特開昭57-100127号公報、特開昭61-228018号公報、特開昭62-285913号公報、特開昭64-70523号公報、特開平3-139517号公報、特開平6-49176号公報、特開平6-211969号公報、特開平7-196776号公報などに記載のものが例示できる。

【0015】本発明の成分Cとして使用される固体エポキシ化合物アミンアダクトとして市販されている代表例としては、「アミキュアPN-23、PN-31、PN-40、PN-40J、PN-D、PN-H、MY-24、MY-D、MY-H」(以上、味の素ファインテクノ(株)製品)、「ノバキュアHX-3721、HX-3742」(以上、旭化成工業(株)製品)、「ハードナーH-3293S、H-3615S」(以上、エー・シー・アール(株)製品)、「ANCAMINE 2014AS、2014FG」(以上、パシフィック・アンカー・ケミカル(株)製品)などがある。

【0016】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物を構成する成分Cとして使用できる別の化合物である固体脂肪族ポリアミン変性体とは、室温付近で液状の一般エポキシ樹脂には不溶性の固体であるが、加熱することにより可溶化し本来の機能を発揮する化合物である。基本的には、アミン化合物とイソシアネート化合物との反応生成物(一般に、脂肪族ポリアミン変性体と呼称されている)である。詳しくは、ジアルキルアミノアルキルアミン化合物、分子内に活性水素を有する窒素原子を1あるいは2個以上有する環状アミン化合物とジイソシアネート化合物の反応生成物(即ち、脂肪族ポリアミン変性体)である。このような3成分にさらにエポキシ化合物を第4成分として反応させて得られる脂肪族ポリアミン

変性体もある。従って、固体脂肪族ポリアミン変性体の化学構造は一定していないが、特公昭58-55970号公報、特開昭59-27914号公報、特開昭59-59720号公報、特開平3-296525号公報などに記載のものが例示できる。

【0017】本発明の成分Cとして使用される固体脂肪族ポリアミン変性体として市販されている代表例としては、「フジキュアFXE-1000、FXR-1030、FXB-1050」(以上、富士化成工業(株)製)などが挙げられる。

【0018】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物を構成する固体芳香族系尿素化合物(成分D)は、室温ではエポキシ樹脂(成分A)に不溶性の固体であるが、約80℃以上の温度で昇華するもので、ベンゼン環のような芳香族環に直結した尿素結合を有する化合物を意味している。芳香族環にはアルキル、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。具体的にはN-フェニル-N', N'-ジメチルウレア、N-(4-クロロフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、N-(3,4-ジクロロフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、N-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、N-(3-クロロ-4-エチルフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、N-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、N-(4-メチル-3-ニトロフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、2,4-ビス(N', N'-ジメチルウレイド)トルエン、メチレン-ビス(p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル)などが例示できる。安定性からいえば、N-フェニル-N', N'-ジメチルウレア、N-(3,4-ジクロロフェニル)-N', N'-ジメチルウレア、メチレン-ビス(p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル)などの使用が好ましい。成分Dとして使用できる別の化合物である固体脂環族系尿素化合物としてはビス(N', N'-ジメチルウレイド)イソホロンが例示できる。

【0019】上記したように本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は必須4成分(成分A、B、CおよびD)から構成されており、固体エポキシ化合物アミンアダクトまたは/および固体脂肪族ポリアミン変性体(成分C)および固体芳香族系尿素化合物または/および固体脂環族系尿素化合物(成分D)は、それぞれ単独には従来から知られている液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂硬化剤とからなる一液性エポキシ樹脂組成物に硬化促進剤として配合されていることは公知の技術である。固体エポキシ化合物アミンアダクトと固体脂肪族ポリアミン変性体(いずれも成分C)の配合効果については前記した特許公報に詳しく記述されている。また固体芳香族系尿素化合物と固体脂環族系尿素化合物(いずれも成分D)の配合効果についても米国特許1,293,142に記述されている。しかしながら、上記した成分Cおよび成分Dのいずれを単独に配合しても本発明のような非常に狭い隙間での硬化は不可能であり未硬化のままに終わる。本発明の一液

性エポキシ樹脂組成物は成分Cおよび成分Dのいずれかを単独に使用せず、両者を必ず併用していることに特異性があり、そうすることにより、予期せぬ相乗作用効果が発現され、従来技術では不可能であった数 μm 以下、さらには1 μm 以下のような極めて狭い隙間での完全硬化が可能となったものである。

【0020】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物を構成する必須成分A～Dは、成分A100重量部に対して成分Bが1～30重量部、成分Cが1～30重量部、および成分Dが1～30重量部の範囲で配合する。好ましくは、成分A100重量部に対して成分Bが5～15重量部、成分Cが5～15重量部、および成分Dが5～15重量部である。なお、成分Aにおける液状芳香族系と液状水添芳香族系多官能エポキシ樹脂はそれぞれ単独でも併用でも使用でき、併用する場合の比率は任意である。成分Cにおける固体エポキシ化合物アミンアダクトと固体脂肪族ポリアミン変性体はそれぞれ単独でも併用でも使用され、併用する場合の比率は任意である。また成分Dにおける固体芳香族系尿素化合物と固体脂環族系尿素化合物はそれぞれ単独でも併用でも使用され、併用する場合の比率は任意である。

【0021】各成分より選ばれて構成される必須4成分の組合せは一液性エポキシ樹脂組成物とその硬化物に要求される品質により適宜選択すればよい。流動性、硬化性、保存安定性、硬化物の密着性、封止性、力学物性、電気特性、耐熱性等の観点からは、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルの単独使用または併用（成分A）／ジシアンジアミド（成分B）／固体エポキシ化合物アミンアダクトと固体脂肪族ポリアミン変性体の単独使用または併用（成分C）／N-（3,4-ジクロロフェニル）-N', N'-ジメチルウレア、メチレンビス（p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル）と、N-フェニル-N', N'-ジメチルウレアの単独使用または併用（成分D）の組成物を例示できる。

【0022】本発明の必須4成分（成分A、B、CおよびD）よりなる一液性エポキシ樹脂組成物は、従来技術では不可能であった数 μm 以下、さらには1 μm 以下のような極めて狭い隙間でも完全硬化が可能であるという特異な硬化性を有し、その硬化物は基材との密着性、封止性、力学物性、電気特性、耐熱性などに優れている。しかしながら、特に高い耐熱衝撃性が要求される用途に対しては、これまで記述してきた4成分からなる本発明の一液性エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱衝撃性では必ずしも十分とはいえない場合もある。このような用途の場合には、硬化物の耐熱衝撃性を増大させる必要があり、そのためには長鎖脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステル、長鎖脂肪族グリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレン（エチレン、プロピレンまたはテトラメチレン）グリコールジグリシジルエーテルや主鎖が

ポリサルファイド骨格で両末端にエポキシ基を有するジエポキシ化合物（以下、単に「ポリサルファイド変性エポキシ樹脂」という）、好ましくは長鎖脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステル、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂から1種類以上を選択し第5成分（成分E）として配合すればよい。成分Eは成分Aに相溶する必要がある。

【0023】成分Eの1つである長鎖脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステルとしては、数平均分子量170～1000、好ましくは400～800を有し、炭素数 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{25}$ 、好ましくは $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族ジカルボン酸のジグリシジルエステルであり、その脂肪族基は二重結合を有していてもよく、低級アルキル基、水酸基、ニトリル基、ベンゼン環などの側鎖を有していてもよい。具体的には、

1, 10-デカンジカルボン酸ジグリシジルエステル、エイコサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸ジグリシジルエステル、7-エチル-1, 16-ヘキサデカメチレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、7, 12-ジメチル-7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸ジグリシジルエステルなどが例示できる。

【0024】長鎖脂肪族グリコールジグリシジルエーテルとしては、炭素数 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 、好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ の脂肪族グリコールジグリシジルエーテルである。具体的には、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 10-デカンジオールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

【0025】ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルとしては、炭素数 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のアルキレングリコールの2～10量体、好ましくは3～7量体のポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルである。具体的には、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラ-1,2-プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ペクタ-1,2-プロピレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

【0026】ポリサルファイド変性エポキシ樹脂の数平均分子量としては500～8000が好ましいが、より好ましくは、数平均分子量1500～5000である。

【0027】これらの中でも長鎖脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステルとポリサルファイド変性エポキシ樹脂の使用が特によい効果を与える。

【0028】成分Eを構成する化合物は、既に公知の化合物であり、市販品としても入手可能である。市販品として入手可能なものとしては、例えば、エイコサンジカルボン酸ジグリシジルエステル（商品名：SL-20G）、7-エチル-1, 16-ヘキサデカメチレンジカルボン酸ジグリシジルエステル（商品名：SB-20G）、7, 12-ジメチル-7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸ジグリシジルエステル（商品名：IPU-22G）（以上、岡村製油（株）製品）やポリサルファイド変性

エポキシ樹脂（商品名：フレップ-10、-50、-60、-65、東レオコール（株）製品）などが例示できる。

【0029】成分Eの配合量は、成分Aに対して5~10重量%、好ましくは10~25重量%である。5重量%未満では熱衝撃特性を十分に向上させることができず、一方、50重量%を越えると柔軟性が増大し硬度やガラス転移温度が低下することになる。本発明によれば、成分Aと成分Eを併用した一液性エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱衝撃性は成分A単独の場合に比較して10倍以上増大する。

【0030】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物では、組成物の粘度低下が必要な場合には反応性希釈剤としてのモノエポキシ化合物を少量添加して、その粘度を調整することができる。そのようなモノエポキシ化合物としては、i-プロピルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-クレジルグリシジルエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、ジエチレングリコール-t-ブチルエーテルグリシジルエーテル、ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテルグリシジルエーテル、ラウリン酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、7-ヒドロキシオレイン酸グリシジルエステルなどを例示できる。このようなモノエポキシ化合物を本発明の一液性エポキシ樹脂組成物（成分がA+B+C+DまたはA+B+C+D+E）に10重量%以下の量で添加することにより、本発明組成物の硬化性に影響を及ぼすことなく組成物の粘度を数分の1~10分の1程度にまで低下させることができる。

【0031】さらに、本発明の一液性エポキシ樹脂組成物には必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内で、充填剤、着色剤、難燃剤、光安定剤、補強剤、増粘剤、粘度調整剤、揺変性付与剤などの配合剤や添加剤を追加混合してもよい。これらの配合剤や添加剤は本発明に限定される特別なものではなく、従来からの一液性エポキシ樹脂組成物に使用されている一般的なものから任意に選択して使用することができる。

【0032】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は、上記成分A~Dまたは成分A~Eおよび必要に応じて他の配合剤や添加剤を、従来からの一液性エポキシ樹脂組成物の製造に採用されている製造方法に従い混合することにより製造することができる。

【0033】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物を各種部品などの製造工程に適用するに際しては、既存の設備、装置、工法などが全て使用でき、硬化条件としては80~120℃で30~60分が適当である。

【0034】

【実施例】実施例および比較例により本発明と従来技術

を具体的に説明する。なお、下記実施例と比較例における「部」とは「重量部」のことである。

【0035】（実施例1）ビスフェノールAジグリシジルエーテル（成分A）100部、ジシアンジアミド（平均粒径約10 μ m）（成分B）5部、固体脂肪族ポリアミン変性体（富士化成工業（株）製品、FXE-1000、平均粒径約8 μ m）（成分C）15部およびメチレンビス（p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル、平均粒径約20 μ m）（成分D）5部を分散機とセラミック三本ロールミルを用いて十分に混合し一液性エポキシ樹脂組成物を（I）を調製した。

【0036】ついで寸法が26mm×76mm×0.9mmでB270磨きのガラス板2枚を合わせ両端をクリップでとめ、垂直に取付具に固定した。上記組成物（I）をディスペンサーを用いてガラス板2枚の合わせ部に約0.1g滴下した。続いてガラス板を加熱炉中に静置し、100℃で1時間加熱した。

【0037】ガラス板を観察したところ組成物（I）はガラス板間に流入していることがわかった。さらにガラス板を剥離し組成物（I）の硬化状態を調べた結果、完全に硬化していることが判明した。その厚さを粗さ計で測定したところ0.1 μ m以下であった。

【0038】（比較例1、2）実施例1における4成分の内成分Cと成分Dを併用しないでそれぞれ単独に配合して固体脂肪族ポリアミン変性体（成分C）10部を配合した一液性エポキシ樹脂組成物（1）（比較例1）とメチレンビス（p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル）（成分D）10部を配合した組成物（2）（比較例2）を実施例1と同じ手順により調製した。

【0039】組成物（1）と（2）を用いて実施例1と同様にして硬化試験をしたところガラス板間に流入は見られるものの全く硬化してなく液状のままであることが判明した。

【0040】（実施例2）ビスフェノールFジグリシジルエーテル（成分A）100部、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン（平均粒径約15 μ m）（成分B）5部、固体エポキシ化合物アミンアダクト（味の素ファインテクノ（株）製品、PN-23、平均粒径約10 μ m）（成分C）5部およびN-フェニル-N', N'-ジメチルウレア（平均粒径約20 μ m）（成分D）15部から実施例1と同じ手順により一液性エポキシ樹脂組成物（II）を調製した。

【0041】次に実施例1と同様にして2枚のガラス板間での硬化試験をしたところ、組成物（II）はガラス板間に流入し完全硬化していることが判明した。その厚さは0.1 μ m以下であった。

【0042】（比較例3、4）実施例2における4成分の内、成分Cと成分Dを併用しないで、それぞれ単独に配合して固体エポキシ化合物アミンアダクト（成分C）10部を配合した一液性エポキシ樹脂組成物（3）（比較例

3)とN-フェニル-N', N'-ジメチルウレア(成分D)10部を配合した組成物(4)(比較例4)を実施例1と同じ手順により調製した。

【0043】組成物(3)と(4)を用いて実施例1と同様にして硬化試験をしたところ、ガラス板間への流入は見られるものの全く硬化してなく液状のままであることが判明した。

【0044】(比較例5、6)実施例1で使用したガラス板2枚の間に25 μ mと35 μ m厚のステンレス製スペーサーを相対する2辺に挟み、その両端をガラス板の上からクリップでとめ、その2辺が垂直になるように取付具を固定した。比較例3において調製した組成物(3)をディスペンサーを用いて2枚のガラス板の上部に約0.2g滴下し続いて加熱炉中に静置し、100℃で1時間加熱した。この硬化試験の結果、どちらのスペーサー厚の場合でも組成物(3)は流入していたが、35 μ m厚では硬化したが25 μ m厚では硬化せず、液状のままであった。

【0045】組成物(4)を用いて同じ硬化試験をした結果、スペーサー35 μ m厚では硬化したが25 μ m厚では硬化せず液状のままであった。

【0046】(実施例3)ビスフェノールAジグリシジルエーテル(成分A)40部、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル(成分A)60部、ジシアンジアミド(成分B)15部、固体脂肪族ポリアミン変性体(富士化成工業(株)製品、FXE-1000、前出)(成分C)10部およびメチレンビス(p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル、前出)(成分D)5部から実施例1と同じ手順により一液性エポキシ樹脂組成物(III)を調製した。

【0047】次に実施例1と同様にして2枚のガラス板間での硬化試験をしたところ組成物(III)はガラス板間に流入し完全硬化していることが判明した。その厚さは0.1 μ m以下であった。

【0048】(比較例7、8)実施例3における4成分の内、成分Cと成分Dを併用しないで、それぞれ単独に配合して固体脂肪族ポリアミン変性体(成分C)10部を配合した一液性エポキシ樹脂組成物(5)(比較例7)とメチレンビス(p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル)(成分D)5部を配合した組成物(6)(比較例8)を実施例1と同じ手順により調製した。

【0049】組成物(5)と(6)を用いて実施例1と同様にして硬化試験をしたところ、ガラス板間への流入は見られるものの全く硬化してなく液状のままであることが判明した。

【0050】(実施例4)ビスフェノールAジグリシジルエーテル(成分A)100部、ジシアンジアミド(成分B)5部、固体エポキシ化合物アミンダクト(味の素ファインテクノ(株)製品、PN-40J、平均粒径約4 μ m)(成分C)10部、メチレンビス(p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル、前出)(成分D)10部、平均

粒径3 μ mのガラスビーズ20部、アエロジル(日本アエロジル(株)製品、RY-200)1部および顔料カーボン1部から実施例1と同じ手順により一液性エポキシ樹脂組成物(IV)を調製した。

【0051】次に小型リレーケースを用いて硬化試験を行った。小型リレーケースの外寸法は29.90mm×12.62mm×15.00mmで厚さは0.50mmであり、その蓋の寸法は28.88mm×11.60mmで厚さは1.94mmである。従ってケース内側と蓋との隙間は平均約10 μ mである。

【0052】マルチニードル方式のディスペンサーを用いて約0.15gの組成物(IV)を隙間上に滴下した後加熱炉中に静置し、100℃で1時間加熱した。

【0053】加熱硬化後のリレーケースを解体して調べた結果、組成物(IV)は隙間に十分流入し硬化は完全であり密着性も優れていた。

【0054】(比較例9、10)実施例4における成分Cと成分Dを併用しないでそれぞれ単独に配合して固体エポキシ化合物アミンダクト(成分C)10部を配合した一液性エポキシ樹脂組成物(7)(比較例9)とメチレンビス(p-N', N'-ジメチルウレイドフェニル)(成分D)10部を配合した組成物(8)(比較例10)を実施例1と同じ手順により調製した。

【0055】組成物(7)と(8)を用いて実施例4と同様にして小型リレーケースでの硬化試験をしたところ、ケースと蓋との隙間への流入は見られたものの全く硬化してなく液状のままであった。

【0056】(実施例5)ビスフェノールAジグリシジルエーテル(成分A)90部と7, 12-ジメチル-7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸ジグリシジルエステル(製品名: IPU-22G、岡村製油(株)製品、数平均分子量=480)(成分E)10部をエポキシ樹脂成分とする以外は実施例4と同じ成分B、CとDおよび配合剤と添加剤を同量使用して実施例1と同じ手順により一液性エポキシ樹脂組成物(V)を調製した。

【0057】次にこの組成物(V)を用いて実施例4と同様にして小型リレーケースを用いて硬化試験を行った。加熱硬化後の小型リレーケースを解体して調べた結果、組成物(V)は小型リレーケースの隙間に十分流入し、硬化は完全であり密着性も優れていた。

【0058】別に、この組成物(V)を用いて硬化試験と同様にして小型リレーケースを封止した。この封止した小型リレーケースの耐熱衝撃性を測定したところ、冷熱サイクル試験300回に合格した。

【0059】なお、耐熱衝撃性の測定は次のようにして行った。即ち、封止した小型リレーケースをJIS C2105に準じて-40℃×30分間⇌80℃×30分間の冷熱サイクル試験を実施し、10サイクルおきに70℃に保温したフルオリナート(FLUORINERT FC3283、住友スリーエム(株)製品、沸点=123~133℃)中に1分間浸漬し、小型リレーケースより気泡が発生するようになるまでの冷熱サイ

クル回数を測定し耐熱衝撃性を判定した。

【0060】(実施例6)ビスフェノールAジグリシジルエーテル(成分A)90部とポリサルファイド変性エポキシ樹脂(商品名:FLEP-10、東レチオコール(株)製品、エポキシ当量=360)(成分E)10部をエポキシ樹脂成分とする以外は実施例4と同じ成分B、CとDおよび配合剤と添加剤を同量使用して、実施例1と同じ手順により一液性エポキシ樹脂組成物(VI)を調製した。

【0061】次にこの組成物(VI)を用いて実施例4と同様にして小型リレーケースを用いて硬化試験を行った。加熱硬化後の小型リレーケースを解体して調べた結果、組成物(VI)は小型リレーケースの隙間に十分流入し、硬化は完全であり密着性も優れていた。

【0062】別に、この組成物(VI)を用いて硬化試験と同様にして小型リレーケースを封止した。この封止した小型リレーケースの耐熱衝撃性を実施例5と同様の手順で測定したところ、冷熱サイクル試験300回に合格した。

【0063】(比較例11)実施例4において調製した一液性エポキシ樹脂組成物(IV)を用いて実施例4の硬化試験と同様にして小型リレーケースを封止した。この封止した小型リレーケースの耐熱衝撃性を実施例5と同様の手順で測定したところ冷熱サイクル試験の回数は30回であった。実施例5(組成物(V))および実施例6(組成物(VI))と比較例11(実施例4の組成物(IV))と比較すれば、成分Eである長鎖脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステルまたはポリサルファイド変性エポキシ樹脂の配合により耐熱衝撃性が大幅に増大したことがわかる。

【0064】(実施例7)実施例1における一液性エポ

キシ樹脂組成物(I)のビスフェノールAジグリシジルエーテル(成分A)100部に対して、反応性希釈剤であるオレイン酸グリシジルエステルとリノール酸グリシジルエステルの混合物(商品名:CR-G、岡村製油(株)製品)を10重量%添加する以外は実施例1と同一成分を用い、同じ手順で一液性エポキシ樹脂組成物(VII)を調製した。

【0065】この組成物(VII)の粘度を測定したところ9850mPa・sであった。一方、組成物(I)の粘度は30400mPa・sであり、反応性希釈剤(商品名:CR-G、上記)を添加することにより粘度が68%も低下した。なお、粘度はJIS K6833の方法に従い、E型粘度計(東機産業(株)社製、80U型)を使用してコーンローター角度1°34'、回転数0.5rpm、温度25°Cの条件で測定した。

【0066】次に、組成物(VII)を用いて実施例1と同様にして硬化試験をしたところ、組成物(VII)はガラス板間に流入し完全に硬化していることが判明した。その厚さは0.1mm以下であった。

【0067】

【発明の効果】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は保存安定性が良好なので室温でも保存できる。本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は、流動性が良好であり、数μm以下、さらには1μm以下の極めて狭い隙間を有する各種部品に対して流動性良好なため容易に流入、封入、注入などができ、更に加熱により速やかに完全硬化する。その硬化物は密着性、封止性、耐熱性などに優れ、かつガス発生のない各種製品を提供することができ、特に電気、電子部品の小型化、軽量化、高密度化の要求を満足させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 裕二
京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不
動堂町801番地 オムロン株式会社内

Fターム(参考) 4J036 AA01 AA04 AA05 AA06 AB01
AB05 AB09 AB18 AC01 AC06
AC11 AD01 AD08 AD09 AD15
AE07 DA01 DA04 DB17 DC05
DC25 DC31 DC35 DC38 DC41
DD04 DD09 JA07 KA01
4M109 AA01 EA03 EB02 EB04 EB18
EC05 EC20